

Stretching multilayer film casing and its preparing method

Publication number: CN1252348

Publication date: 2000-05-10

Inventor: TAKAHISA UEGAMA (JP); TADANAGA ITO (JP); EIICHI HAYASHI (JP)

Applicant: KUREHA CHEMICAL IND CO LTD (JP)

Classification:

- international: **B32B7/02; A22C13/00; B29C55/26; B29C55/28; B32B27/08; B32B27/32; B32B27/34; B32B37/28; B29C35/04; B29C35/16; B29C47/00; B29C53/38; B29K23/00; B29K77/00; B29L9/00; B32B7/02; A22C13/00; B29C55/00; B29C55/28; B32B27/08; B32B27/32; B32B27/34; B32B37/28; B29C35/00; B29C35/04; B29C47/00; B29C53/00; (IPC1-7): B32B27/34; A22C13/00; B32B27/32**

- European: A22C13/00D; B29C55/28; B32B27/08

Application number: CN19991019776 19990723

Priority number(s): JP19980223760 19980724

Also published as:

EP0974452 (A2)
 JP2000037828 (A)
 EP0974452 (A3)
 EP0974452 (B1)
 ES2234204T (T3)
 DE69922300T (T2)
 CN1211203C (C)

less <<

[Report a data error](#) [he](#)

Abstract not available for CN1252348

Abstract of corresponding document: **EP0974452**

A film casing suitable for automatic filling and packaging of a (semi-)fluid content material, such as sausage meat, is provided as a stretched multilayer film casing having a necessary level of heat-shrinkability while suppressing a heat-shrinkage stress. The film casing is obtained in a tubular form by joining a pair of opposite side regions of a stretched multilayer film with both surfaces. The stretched multilayer film is a polyamide-based multilayer film comprising a pair of outer layers comprising polyolefin resins of identical species, and a gas-barrier intermediate layer comprising a polyamide resin. The stretched multilayer film exhibits a heat-shrinkage stress at 50 DEG C of at most 2MPa both in longitudinal direction and in transverse direction and a hot-water shrinkability at 90 DEG C of 5 - 20 %.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁷

B32B 27/34

B32B 27/32 A22C 13/00

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 99119776.3

[43]公开日 2000年5月10日

[11]公开号 CN 1252348A

[22]申请日 1999.7.23 [21]申请号 99119776.3

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

[30]优先权

代理人 刘金辉

[32]1998.7.24 [33]JP [31]223760/1998

[71]申请人 吴羽化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 上山隆久 伊藤忠良

林英一 爆本肇

权利要求书2页 说明书18页 附图页数1页

[54]发明名称 拉伸的多层膜肠衣及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种适合自动填充及包装(半)流质食物如香肠内的膜肠衣,它为具有所需程度的热收缩率同时抑制热收缩应力的拉伸多层膜肠衣。该膜肠衣是通过将一对拉伸多层膜的两个相反侧面区域与两个表面连接在一起而以管状获得的。该拉伸多层膜是聚酰胺基多层膜,包括包含聚酰胺树脂的阻气中间层和一对包含相同种类的聚烯烃树脂的外层。该拉伸多层膜在50℃时纵向和横向的热收缩应力最大为2MPa,在90℃时热水收缩量是5~20%。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种拉伸的多层膜肠衣，其包括：包括含有相同种类的聚烯烃树脂的一对外层的拉伸多层膜，和包含聚酰胺树脂的阻气中间层；所述的拉伸多层膜在50℃时纵向和横向的热收缩应力最大为2MPa，在90℃时热水收缩量是5~20%；所述的拉伸多层膜有一对相反侧面区域，其通过背缝两个表面连接在一起而形成管状肠衣。

2. 根据权利要求1的膜肠衣，其中所述的拉伸多层膜在50℃时纵向和横向的热收缩应力最大为1.5MPa。

3. 根据权利要求1或2的膜肠衣，经过背缝后的平折宽度为15~160mm。

4. 根据前述的任何一项权利要求的膜肠衣，其中所述的拉伸多层膜的一对外层具有总厚度至少为10μm。

5. 根据前述的任何一项权利要求的膜肠衣，其中所述的拉伸多层膜的一对相反侧面区域通过以接缝宽度0.1~1.5mm背缝连在一起。

6. 根据前述的任何一项权利要求的膜肠衣，其中所述的拉伸多层膜包括一个层状阻气层结构，后者包括邻近包含聚酰胺树脂的中间层的皂化的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物层。

7. 根据权利要求6的膜肠衣，其中所述的拉伸多层膜包括一个至少三层的阻气层结构，后者包括一层夹在一对分别包含聚酰胺树脂的中间层之间的皂化的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物层。

8. 一种拉伸的多层膜肠衣的制备方法，包括如下步骤：

将至少三种熔融的热塑性树脂共挤出成管状产品，该产品包含至少三层，即一对分别包含聚烯烃树脂的外层和包含聚酰胺树脂的中间阻气层，

用水将管状产品冷却到聚烯烃树脂和聚酰胺树脂中的最低熔点以下的温度。

对管状产品重新加热到至多为聚烯烃树脂和聚酰胺树脂中的最低熔点温度。

垂直拉长管状产品，同时将一种流体引入管状产品，以将管状产品沿垂直方向和圆周方向拉伸2.0~4.0倍，这样提供了双轴拉伸的管状膜。

折叠管状膜。

- 再次向经折叠的管状膜中引入流体形成管状膜，
用蒸汽或 60°C ~ 98°C 的热水从外表而层热处理管状膜，
冷却热处理后的管状膜，得到在 50°C 时在纵向和横向都具有最多
2MPa 的热收缩应力，以及在 90°C 时热水收缩量是 5~20% 的双轴拉伸膜，
将双轴拉伸的管状膜切成长方形膜，和
将长方形膜的一对相反侧面区域通过用该长方形膜的两个表面背缝
而连接以形成管状膜肠衣。
9. 一种包装产品，包括权利要求 1~7 中的任何一项权利要求所述的膜肠
衣，和填充及包装在其内的内容物。
10. 根据权利要求 9 的包装产品，其中内容物包括一种(半)流质食物。
11. 根据权利要求 10 的包装产品，其中(半)流质食物是一种鱼肉或家禽
肉香肠材料。

说 明 书

拉伸的多层膜肠衣及其制备方法

本发明涉及由具有至少三层的双轴拉伸的多层薄膜组成的肠衣，该多层薄膜包括这样三层：聚酰胺基的阻气中间树脂层和一对包含聚烯烃树脂的外层，其具有特殊的热收缩应力和热水收缩性，而且本发明还涉及生产这种膜肠衣的方法。

至今双轴拉伸的膜肠衣已被广泛于包装（半）流质物质（即，半流质或流质物质）例如，食物如火腿、香肠、条状干酪和其它食物，这种肠衣可以通过自动填充和包装的生产方法提供包装产品。

这种肠衣膜（即，构成肠衣的薄膜）优选具有良好的机械性能，良好的加工性能，包括挤出性能和拉伸性能，透明性，以及保证包装物品储存稳定的良好的阻气性。再者，这种肠衣膜在填充包装物后在后处理如高温消毒时优选具有热收缩性，这种热收缩性不仅能提供好的外观，避免出现外观皱褶，而且提供不留空隙而有好的保存性的包装产品，如食物。

另外，为了通过自动包装使包装的（半）流质产品具有很好的易开启性，优选采用自动包装模式，其中将有热收缩性的双轴拉伸多层薄膜通过背缝的方式加工成管状的带有中心接缝的肠衣（即，将两个多层薄膜外表面彼此相连接成管状的密封方式，这种方式有时也叫“包封”），并且将物品装入其中，用肠衣进行包装。

至今，常用于上面提及的以及其它包装模式的热收缩性树脂膜在多数情况下通过各种层压方式层压树脂层制成热收缩性多层膜，所述树脂如具有很好的密封性和挤出性能的聚烯烃树脂（这以后时常缩写成“PO”），以聚乙烯树脂（“PE”）、聚丙烯树脂（“PP”）和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（“EVA”）为代表；具有很好的机械性能、拉伸性能和阻气性能的聚酰胺树脂（“Ny”）；具有特别好的阻气性能的聚偏二氯乙烯树脂（“PVDC”）和皂化的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物树脂（“EVOH”）；以及包括离聚物树脂在内的改性聚烯烃树脂（“M-PO”）。特别是，含有聚酰胺树脂（“Ny”）中间层的多层膜（这以后常叫“聚酰胺基多层膜”）具有很好的机械性能、拉伸性能和阻气性，这些

都是众所周知的。其层压式或结构的多层膜代表性例子有： PO/Ny/PO， PE/Ny/PE， EVA/Ny/EVA， M-PO/Ny/EVOH/M-PO， EVA/EVOH/Ny/EVA， PP+PE/M-PO/EVOH/Ny/M-PO/PP+PE（如，日本专利说明书（JP-B）61-53218，JP-B 3-80422 所记载的，日本专利申请公开说明书 JP-A 6-210810 和 JP-A 8-230035 所公开的），这里以“/”（斜杠）分开的各层在每一层压体中由外表面向内表面数，以及“+”表示由其连接的两种树脂的混合物。

然而，在使用这种热收缩聚酰胺基多层膜进行包括背缝步骤的自动填充和包装（半）流质物过程中，发现各种问题，这是由于该膜所固有的热收缩性所造成的。问题有如下这些：（a）用自动填充和包装设备（如用“KAP 包装机”，产自 Kureha Kagaku Kogyo K. K.）来自动填充和包装（半）流质物如鱼肉或家禽肉香肠时，由于薄膜在封接时收缩使其从封接棒上脱落，这样就造成包装困难或不可能。进而，既使能够包装，结果是在随后的热处理时封接处或接缝处会开裂。（b）在将薄膜的内外表面层进行背缝时，这种热收缩多层膜产生一收缩量，这样就很难提供足够的封接强度，导致加工效率明显降低。另外，由于背缝后容易产生尺寸变化，使缝合肠衣的（平折）宽度易于发生变化。结果是若肠衣装有常规量的物品，则所制得的产品在长度方向也易于发生变化，使得商业价值降低。进而，在包装后的热处理时，接缝处容易开裂。（c）特别是在减小的接缝宽度如约 0.1~1.5mm 下进行背缝以保证易开启性和/或使包装后产品的外观好看或洁净时，上述困难会更明显。

因此，本发明的主要目的是要提供一种背缝的聚酰胺基多层膜的膜肠衣，其已解决上述的各种问题，并适合于自动包装。本文所提及的膜肠衣指通过背缝方式形成的管状膜。

本发明的另一目的是要提供制备这种膜肠衣的方法。

本发明的再一个目的是要提供用此膜肠衣所制得的包装产品。

为实现上述目的，我们进行研究的结果发现所提及的热收缩性聚酰胺基多层膜的膜肠衣出现的大部分问题是由于该膜过高的热收缩性引起的，而且即使通过控制拉伸条件等来设定某一适当的热收缩值，也会产生上述问题。还发现这是由于多层膜中含有由聚酰胺树脂构成的阻气中间层而导致过大的热收缩应力（即，在热收缩过程中产生的应力）。

我们进一步研究的结果发现假如聚酰胺基多层膜在适当的条件下先进行双

轴拉伸，然后进行最优化热处理（即，在相对较低温度下能够产生均匀松弛作用的热处理），这样的聚酰胺基多层膜可同时具有适当的热收缩量和抑制的热收缩应力，且该膜经背缝后能够提供适用于自动填充及包装的膜肠衣。我们还发现为了在经过作为优选的双轴拉伸方法的吹胀方法后在较低温度下进行产生均匀松弛作用的热处理，特别优选热容量大的蒸汽或热水作为热处理介质。

本发明的拉伸多层膜肠衣是基于上述发现，更具体讲包括这样的拉伸的多层膜肠衣，它包括：包括含有相同种类的聚烯烃树脂的一对外层的拉伸多层膜，和含有聚酰胺树脂的阻气中间层；所述的拉伸多层膜在50℃时纵向和横向的热收缩应力最大为2MPa，在90℃时热水收缩量是5-20%；所述的拉伸多层膜有一对相反侧面区域。其通过背缝两个表面连接在一起而形成管状肠衣。

本发明还提供拉伸的多层膜肠衣的制备方法，包括如下步骤：

将至少三种熔融的热塑性树脂共挤出成管状产品，该产品包含至少三层，即一对分别包含聚烯烃树脂的外层和包含聚酰胺树脂的中间阻气层，

用水冷却管状产品到聚烯烃树脂和聚酰胺树脂中的最低熔点以下的温度，

对管状产品重新加热到至多为聚烯烃树脂和聚酰胺树脂中的最低熔点温度，

垂直拉长管状产品，同时将一种流体引入管状产品，以将管状产品沿垂直方向和圆周方向拉伸2.0-4.0倍，这样提供了双轴拉伸的管状膜。

折叠管状膜。

再次向经折叠的管状膜中引入流体形成管状膜。

用蒸汽或60℃-98℃的热水从外表层面热处理管状膜。

冷却热处理后的管状膜，得到在50℃时在纵向和横向都具有最多2MPa的热收缩应力，以及在90℃时热水收缩量是5-20%的双轴拉伸膜。

将双轴拉伸的管状膜切成长方形膜，和

将长方形膜的一对相反侧面区域通过用该长方形膜的两个表面背缝连接以形成管状膜肠衣。

本发明还提供包装的产品，它包括上面所述的膜肠衣和填充及包装在其内的物质组成。

本发明的这些和其他目的、特征以及优点通过下面对本发明的优选实施方案的描述并结合附图理解将会一目了然。

在附图中的唯一图面是用来示意说明适合于生产聚酰胺基多层膜的设备系统，该膜用于生产本发明的拉伸的多层膜肠衣。

本发明的拉伸多层膜肠衣由聚酰胺基多层膜形成。该膜包含至少三层，即一对包含相同种类的聚烯烃树脂的外层和包含聚酰胺树脂的中间阻气层。

构成一对外层的聚烯烃树脂的实例包括：在单点催化剂或金属茂催化剂（后文常缩写成“SSC”）存在下聚合的聚烯烃，包括乙烯- α -烯烃共聚物，如线性低密度聚乙烯（缩写成“SSC-LLDPE”）和线性超低密度聚乙烯（“SSC-VLDPE”）；常规的乙烯- α -烯烃共聚物（包括通常称为“LLDPE”和“VLDPE”的那些，它们是乙烯与至少一种下列共聚用单体的共聚物，这些共聚单体选自C₃~C₁₀烯烃，特别是C₄~C₆烯烃，如丁烯-1、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1和辛烯-1）；聚丙烯（“PP”）；和丙烯共聚物（“PP-Et”），如丙烯-乙烯共聚物及丙烯-乙烯-丁烯共聚物。聚烯烃树脂的优选熔点在90°C~170°C之间，更优选在95°C~150°C之间，最优选在100°C~140°C之间。若熔点高于此范围，则多层膜拉伸就困难。若熔点低于此范围，所得包装产品在封接部分易于引起穿孔。在不明显降低透明性的程度范围内，可以使用一种含有至少一种该类聚烯烃树脂的掺混物，优选其比例最多是30%重量。

在上述聚烯烃中，优选的一类包括密度至少为0.900g/cm³，优选至少为0.905g/cm³的SSC-LLDPE，SSC-VLDPE，LLDPE和VLDPE，以及含有至少1wt%，优选至少3wt%，更优选至少5wt%和最多15wt%的以乙烯为代表的共聚单体的PP-Et，这是从良好的耐热性、密封性以及膜的成形性方面考虑的。特别优选的一类SSC型聚烯烃包括可通过采用可限形状的催化剂（一种由Dow Chemical Company开发的金属茂催化剂）获得的那些。这种可限形状的催化剂可获得乙烯- α -烯烃共聚物，该共聚物可归为基本线性聚乙烯树脂，其每1000个碳原子具有大约0.01~3，优选大约0.01~1，更优选大约0.05~1的长链支链。由于每个长链支链有大约6个或更多的碳原子可被选择性地引入到它的分子结构中，所以乙烯- α -烯烃共聚物就能提供良好的物理性能和成形性或加工性。其中一例可以从Dow Chemical Company以商品名“AFFINITY”（包括以1-辛烯作为 α -烯烃）购得。

通过使用金属茂催化剂所获得的聚乙烯树脂的其它例子包括以商品名“EXACT”（产自EXXON Co.），“UMERIT”（产自Ube Kosan K. K.），“EVOLVE”

(产自Mitsui Kagaku K. K.)、“KARNEL”(产自Nippon Polychem K. K.)和“ELITE”(产自Dow Chemical Company)市售的那些。

此类金属茂催化的聚烯烃(SSC-聚烯烃)优选分散系数低于3,更优选1.9-2.2,分散系数定义为重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比(M_w/M_n)。

为了使聚酰胺基多层膜具有良好的背缝性,构成一对外层的聚烯烃树脂应当为相同的种类。这里相同种类的聚烯烃树脂的典型例子包括两个外层都是聚乙烯、两个外层都是乙烯- α -烯烃共聚物,以及两个外层都是丙烯与乙烯的共聚物。然而对于两种共聚物的组合(例如丙烯-乙烯共聚物)或对于均聚物与共聚物的组合(例如聚乙烯和乙烯- α -烯烃共聚物),特定组分(如乙烯)的含量允许至多相差8wt%。构成一对外层的聚烯烃树脂的熔点差优选最多30℃,更优选最多10℃。

上面提及的聚烯烃树脂也可构成中间树脂层,而不是构成外层。这类构成中间树脂层的聚烯烃树脂与构成外层的聚烯烃树脂可以是相同种类或不同种类。也可以使用更广义分类的聚烯烃树脂中的树脂,但它们不包括在构成外层的聚烯烃树脂的优选例之内,如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物(如乙烯-丙烯酸乙酯共聚物和乙烯-丙烯酸甲酯共聚物)和乙烯共聚物,如离聚物树脂。

构成中间阻气层的聚酰胺树脂(“Ny”)的实例包括:脂族类的聚酰胺树脂,如尼龙6、尼龙11、尼龙12、尼龙66、尼龙69、尼龙610和尼龙612;和脂族类的共聚酰胺树脂,如尼龙6/66、尼龙6/10、尼龙6/12、尼龙6/69和尼龙66/69。从成形性和加工性考虑,首选尼龙6/66、尼龙6/12。这些脂族类(共)聚酰胺树脂可以单独使用也可以使用两种或两种以上的掺混物。也可以使用以这类脂族类(共)聚酰胺树脂为主要成分、以芳香族的(共)聚酰胺树脂为次要成分的混合物(即,(共)聚酰胺树脂包含由芳香二胺和/或芳香二羧酸形成的缩合单元)。例如,用于与脂族类(共)聚酰胺掺合的芳香族类(共)聚酰胺包括:除了脂族类聚酰胺单元外还含有芳香二胺单元的芳香族的共聚酰胺如尼龙66/610/MXD6(这里MXD6代表间二甲苯己二酰二胺(metaxylylene-adipamide));除了脂族类聚酰胺单元外还含有芳香二羧酸单元的芳香族的共聚酰胺如尼龙66/69/6I(这里6I代表六亚甲基间苯二甲酰胺);含有芳香二

羧酸单元的芳香族的聚酰胺如尼龙 6I/6T(即，聚六亚甲基间苯二甲酰胺/对苯二甲酰胺，它是间苯二甲酸、对苯二甲酸和六亚甲基二胺的缩聚共聚物)；含有芳香二胺单元的芳香族聚酰胺如尼龙 MXD6。这些聚酰胺树脂的一种或两种或两种以上的混合物的理论熔点优选在 160°C - 210°C 之间。阻气中间层可由单一的聚酰胺树脂层构成，或者将一种此类阻气的聚酰胺树脂层和另一种阻气树脂层以层压方式形成。在这种情况下，作为另一种阻气树脂不选择含氯树脂(特别是聚偏二氯乙烯 PVDC)，尽管它有良好的阻气性能，但它与聚酰胺树脂的共挤出性差，优选无氯的阻气树脂，特别优选如皂化的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVOH)，它具有良好的成形性和加工性。这种层压阻气中间层结构的例子有：Ny/EVOH、EVOH/Ny 和 Ny/EVOH/Ny。在层压情况下，聚酰胺树脂的层厚一般占整个层压阻气中间层厚度的至少 50%，优选 50-95%。在 Ny 层与 EVOH 层之间可以插入粘结树脂层或其它树脂如聚烯烃树脂层。

Ny/EVOH(或 EVOH/Ny)层压结构作为中间层是优选的，这是因为它们之间良好的共挤出性和层与层之间良好的粘结性，因此它们之间不需要有中间粘结层。优选 Ny/EVOH/Ny 层压结构，因为 Ny 对聚烯烃树脂(特别是可能插入聚烯烃树脂的外层与阻气中间层之间的酸改性聚烯烃)的粘结性要比 EVOH 好，该层压结构较好地抑制了所得多层膜的翘曲，这种翘曲有可能是由于 Ny 和 EVOH 之间不同的收缩行为引起的。这种层压结构有大的强度，且该层压的显著效果在进一步包括由同种聚烯烃树脂构成的两外层的拉伸多层膜肠衣中得到良好保持。

如果需要，可以插入一种或更多的粘结性树脂层，例如在上面提及的各层之间没有达到足够的粘结强度的情况下。这种粘结性树脂的优选例子有乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、离聚物树脂(I0)、酸改性的聚烯烃，包括烯烃均聚物或共聚物与不饱和羧酸如马来酸和富马酸、不饱和羧酸酐和不饱和羧酸酯或金属盐的反应产物。酸改性的聚烯烃例子包括：酸改性的 VLDPE、酸改性的 LLDPE 和改性的 EEA、酸改性的 EVA、酸改性的 PP 和酸改性的 PP-Et。特别适用的是用如马来酸和其酸酐这类酸来改性而制得的酸改性聚烯烃。

可以向上述层中的任意一层或多层中加入一种添加剂，如润滑剂或抗静电剂。

润滑剂的例子包括：烃类润滑剂、脂肪酸润滑剂、脂肪酸酰胺润滑剂、酯类润滑剂和金属皂。润滑剂可以是液体或固体。烃润滑剂的典型例子有：液体石蜡、天然石蜡、聚乙烯蜡和微晶蜡。脂肪酸润滑剂包括硬脂酸和月桂酸。脂肪酸酰胺润滑剂包括：硬脂酸酰胺、棕榈酸酰胺、N-油酰-棕榈酸酰胺、芥酸酰胺、花生酸酰胺、油酸酰胺、亚甲基双硬脂酰胺和亚乙基双硬脂酰胺。酯类润滑剂包括：硬脂酸丁酯、硬化蓖麻油、单硬脂酸乙二醇酯和硬脂酸甘油单酯。金属皂可以从含有 12 - 30 个碳原子的脂肪酸获得，以硬脂酸锌和硬脂酸钙为它们的典型例子。在这之中，脂肪酸酰胺润滑剂和钙金属皂是优选的，因为它们与热塑性树脂，特别是聚烯烃树脂有好的相容性。

也可朝两外层中加入无机润滑剂（防粘剂）如硅石或沸石。

诸如脂肪酸酰胺或硅石这样的润滑剂可以母料的形式加入。优选是以占构成目标层树脂的 0.1 - 10wt% 比例加入含如 20wt% 润滑剂的母料。

抗静电剂可优选为表面活性剂，它可以是任意一种阴离子型表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性表面活性剂和这些表面活性剂的混合物。抗静电剂占将其加入的树脂层的比例优选为 0.05 - 2wt%，更优选 0.1 - 1wt%。

构成本发明多层膜肠衣的聚酰胺基多层膜的层状结构的优选例子列举如下，组分不同的层以 “/”（斜杠）区分，并且从外表面层到内表面层为序列举。下面仅仅是举例，不应该认为是穷举。在下文中，缩写“PO”和“Ad”分别表示聚烯烃树脂和粘结性树脂，还有已定义了的“Ny”（聚酰胺树脂）和“EVOH”（皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物）。

- (1) PO/Ny/PO,
- (2) PO/Ny/EVOH/PO,
- (3) PO/Ny/EVOH/Ny/PO,
- (4) PO/Ny/PO/Ny/PO,
- (5) PO/Ad/Ny/Ad/PO,
- (6) PO/Ad/Ny/EVOH/Ad/PO,
- (7) PO/Ad/Ny/Ad/EVOH/Ad/PO,
- (8) PO/Ad/Ny/EVOH/Ny/Ad/PO,
- (9) PO/Ny/Ad/PO/Ad/Ny/PO,

(10) PO/Ny/Ad/EVOH/PO.

本发明的膜肠衣可用单片这样的聚酰胺基多层膜组成，也可用两片或多片这样的聚酰胺基多层膜叠加构成。在两片或多片叠加的情况下，两个外表面层都能彼此接触，或者一片的外表面层也能与另一片的内表面层相接触。两片的使用可通过表面层树脂的自粘结而进行，若它们的自粘性不够，则采用在其中设置已知的粘合剂。叠加两片或多片常常能有效缩小局部膜厚度的偏差。

为用于制得本发明拉伸的多层膜肠衣，聚酰胺基多层膜优选可这样制备：先层压上述各层，随后拉伸成总厚度为 10 - 120 μm ，优选 10 - 80 μm 、更优选 15 - 60 μm 的最终形式的多层膜。

更具体地说，在聚酰胺基多层膜中，优选的是聚烯烃树脂的外表面层厚度为 3 - 50 μm ，优选 5 - 30 μm ；阻气中间层的总厚度为 4 - 30 μm ，优选 6 - 30 μm ，其中包括聚酰胺树脂（和任意选用的另一种阻气树脂）的各层，每层厚度为 2 - 35 μm ，优选 3 - 25 μm ；聚烯烃树脂内表面层的厚度为 3 - 50 μm ，优选 5 - 30 μm 。特别优选的是两个表面层的总厚度至少为 10 μm 。在满足上述厚度要求的条件下，拉伸的多层膜具有热水收缩性为 5 - 20% (90°C 时) 和热收缩应力最多为 2MPa (50°C 时)，用这种膜通过背缝所形成的肠衣来包装的产品足以承受如高温消毒和蒸馏这样的热处理。

粘结性树脂层可以是多层的，每一层的厚度在 0.5 - 5 μm 之间。

构成本发明膜肠衣的聚酰胺基多层膜可以通过众所周知的吹胀工艺或拉幅工艺制备，但优选通过本发明的包括吹胀步骤的生产方法。通过参照附图中唯一的图示来描述本发明的优选实施方案。

挤出机 1 (这里仅示出一台) 的数量与要层压的树脂种类相对应，来自挤出机中的各个树脂通过环形口模 2 共挤出成管状产品 (型坯) 3，它包括至少三层，即包含聚烯烃树脂的外表面层、包含聚酰胺树脂的中间层和包含聚烯烃树脂的内表面层。型坯 3 随后被垂直下拉到水浴 4 中，由夹紧辊 5 拉紧并冷却到构成各个树脂层的主要树脂 (即聚烯烃树脂、聚酰胺树脂和聚烯烃树脂) 中最低熔点以下的温度，优选为 40°C 或更低。这样拉紧的管状膜 3a，同时根据需要任意引入一种开模助剂 (opening aid) 如大豆油或甘油脂肪酸酯，导入水温 80 - 95°C 的热水浴 6 中，这一温度最高是在构成各层的主要树脂的最低熔点，并且这样被加热的管状膜 3b 被向上拉，随着在夹紧辊对 7 和 8 之间导入的流

动空气而形成管状膜3c的膜泡，管状膜3c同时在垂直方向或纵向(MD)和横向或侧向(TD)分别被双轴拉伸优选2-4倍，更优选2.5-4倍，同时用来自空气冷却环9的10-20℃的冷空气冷却膜3c。如果拉伸率超过上限，那么所制得的膜就易具有过大的热收缩应力，或是在吹胀膜泡中的内部压力容易过高，这样使连续生产困难。假如低于下限值，就容易产生拉伸紊乱，这样所生产出的膜厚度变化大，结果不具有自动(填充和)包装性能。在MD和TD方向的拉伸率在上述范围内可以是相同的或不同的。

由此制得的双轴拉伸的膜3d再次折叠或放平，然后下拉通过夹紧辊对10和11之间导入的流体空气使之再次形成管状膜3e的膜泡。管状膜3e的膜泡被夹持在热处理管12内，其中蒸气从吹入口13吹向管状膜3e(或用来自雾化口的热水喷淋)以热处理双轴拉伸后的管状膜3e，将其加热到60-98℃，优选60-95℃，约计加热1-20秒，优选1.5-10秒，这样使管状膜在MD和TD方向都松弛0-25%，优选5-20%。经热处理的管状膜3e即为聚酰胺基多层膜，其构成本发明的拉伸的多层膜肠衣，通过卷绕辊14收卷。

由此获得的本发明的可热收缩多层膜在50℃时在MD和TD方向各自具有热收缩应力降低到最多2.0MPa，优选最多1.5MPa，更优选最多1.0MPa，同时至少在一个方向上(优选在每个MD和TD方向)在90℃的热水收缩率保持在5-20%，优选10-20%，这样的膜具有良好的自动包装性能。

在90℃时热水收缩率在5-20%，优选10-20%的膜具有良好的机械性能，适用于香肠、奶酪等的自动填充和包装过程(包括背缝工序)，这一工艺同时使包装产品外观好看。具有过大的热水收缩率的膜易于与包装机不相匹配。另一方面，若膜的热水收缩率过低，则由于没有足够的膜收缩率使最终的包装产品表面起皱，使产品的商业价值降低。

由于聚酰胺基多层膜具有热收缩应力最多2.0MPa，优选最多1.5MPa，最优选最多1.0MPa，这使得它与包装机的匹配性很好，且经过处理后，其具有尺寸变化(特别是宽度变化)得到抑制的热密封性，从而能够生产出具有良好外观的包装产品。假如热收缩应力过大，则该膜就易在包装机上产生密封缺陷或导致装有物品的包装品破裂或弯曲(这样不能提供整齐的产品，而是翘曲的包装产品)。

为了达到这样的低热收缩应力和与包装机的良好的匹配性，同时保持适度

的热水收缩性，特别优选的是保证在每个MD/TD方向都要有相对高的拉伸率，即2.0-4倍，优选2.5-4倍，随后用热容量大的蒸气或热水进行低温热处理，一般选择60-98°C，优选65-95°C。膜的拉伸率过低，热处理后就难以保证所需的热收缩率，这样的产品膜就会产生大的局部厚度变化，结果难以适应自动包装机操作，或者背缝性能差。另一方面，膜经双轴拉伸后用低热容量的介质如加热空气，或用低温的加热空气或温度低于60°C的温度进行热处理时，就难以使热收缩应力足够地降低。这样的膜与自动包装机的匹配性差或背缝性能差，且由于膜的尺寸变化大，导致包装产品的商业价值降低。

在上述的制备本发明的聚酰胺基多层膜的方法中，在拉伸前或拉伸后的多层膜可以进行光化辐射处理。经过光化辐射的多层膜能够改善其耐热性和提高机械强度。这是由于经过光化辐射后的膜具有适当的交联作用，这提供了改进的拉伸成膜性和改进的耐热性。在本发明中，熟知的光化辐射如 α -射线、 β -射线、 γ -射线、电子射线或X-射线都可以使用。为了获得适当的交联效果，优选电子射线和 γ -射线，特别优选电子射线，这是基于在生产最终的多层膜中的操作方便和高加工能力的角度。

上述的光化辐射条件可根据其目的适当设置，如根据所需要的交联程度。例如，以加速电压为150-500千伏进行电子射线辐射，这样提供的吸收剂量为10-200千格雷(KGy)，或者以0.05-3千格雷(KGy)/小时的剂量率进行 γ -射线辐射以提供10-200千格雷(KGy)的吸收剂量。

对上面制备好的聚酰胺基多层膜的内表面、外表面或同时两个表面可以进行电晕放电、等离子体处理或火焰处理以改性表面如改善最大粘合。

通常将这样制备好的聚酰胺基多层膜切成宽度对应于最终肠衣的尺寸的平膜。接着对平膜进行背缝工序，其中平膜的两个边缘彼此叠加，使其两个外表面的接触宽度为3-40mm，优选5-25mm，并在此叠合的宽度区域内封接在一起以形成管状膜肠衣，或者进行一个包括通过背缝形成膜肠衣步骤的自动包装过程。假如叠加宽度过宽，在某些情况下可能由于叠加的膜部分产生的热收缩应力而使包装产品起皱。假如叠加宽度过窄，则背缝工序的操作性易于变差。

自动填充和包装诸如香肠，奶酪类的糊状或半流质物质的机器实例可以商品名称“KAP”（产自Kureha Kagaku Kogyo K. K.）购买，其中平膜已形成大

致管状形状，膜的外表面和内表面都已相互封接(即背缝)形成肠衣，然后向肠衣内填入糊状物而形成弹性状的包装品，且此包装品的纵向端口通过夹紧或密封形成包装产品。通常将包装产品浸泡在热水中，由于膜的收缩使其与内容物贴紧。宽度为40-450mm的平膜一般用于“KAP”包装机。其它的商购的自动填充包装机有“TSA”(产自Polyclip公司)和自动管状包装机(产自Cartridge Pack Co.)。

一般说来，在背缝(或中心接缝)工序(即，不是一个专门描述成包括在自动包装过程中的工序)中，平膜先加工成大致管状，此大致管状形式的外表面上用各种封接方法将其相互封接起来，形成管状肠衣。由此制得的管状肠衣可以用各种方法加工，如以长管形式卷绕在辊上，或立即将其切成适合最终包装目的所需长度，或将其抽褶，即管状膜折叠或打褶成较小长度以便适用于填充内容物。由此处理过的背缝的肠衣(或袋)可用于通过将其两端夹紧或封住而包装物品。一般是先将管状肠衣一端夹紧或封死，再往里面填充内容物，接着将另一端夹紧或封死，这样完成填充内容物，即得到包装产品。这样形成的装满内容物的包装品通常在热水中浸泡一段时间(即1秒至7小时)，这是出于消毒和/或蒸煮内容物和收缩膜肠衣等的各种目的。热水浸泡可以是直接将包装品一个一个地浸泡在热水中，或同时浸泡在热水中，或将一些包装品夹持在保持架如笼中，然后将保持架浸泡在热水中。背缝肠衣或袋与无缝肠衣或无缝袋相比有更小的宽度变化。小直径的无缝肠衣，由于其拉伸易于不稳定，特别容易使宽度具有较大的变化。待经背缝的平整的聚酰胺基多层膜一般的宽度为40-450mm。

背缝肠衣的平折宽度优选为15-160mm。低于15mm则肠衣用人工或手工加工没问题，但自动包装操作时，由于膜打滑和其叠加宽度区域具有较大的面积比，使操作困难，这样也容易导致包装品起皱。另一方面，宽度超过160mm，包装品经热处理(如煮或蒸)后容易起皱。如果用具有较大热收缩应力的膜来抑制皱褶出现，则背缝就困难了，而且在热处理如煮或蒸中接缝部分容易开裂。

进行背缝时封接宽度一般为0.1-10mm，但在本发明中优选将封接宽度(或接缝宽度)降低到0.1-1.5mm，这可使包装品易于开启和外观好看。本发明的膜肠衣的一个非常显著的优点是即使包装品的封接宽度(或接缝宽度)如此

窄，其封接（或接缝）部分经后热处理不会引起包装品的开裂。对于在自动包装机中的背缝封接可以通过间接式高频封接、超声波封接，用设定为约 300 - 350°C 的热空气喷射封接和热封接，如热封棒封接来进行。

经过背缝制得的本发明的多层膜肠衣根据需要进行预填充后处理如抽褶，这样便于内容物的填充。

下面，本发明通过实施例和比较例来进行更具体的描述。然而应该注意的是本发明的范围并不局限于这些例子。本文所述的某些物理性能基于通过以下方法测得的数据。

物理性能的测试方法

1. 热水收缩性

在试样膜的纵向 (MD) 和垂直于纵向的横向 (TD) 各自以 10 cm 间隔作标记，将该膜在温度调整为 90°C 的热水中浸泡 10 秒后，迅速取出淬入室温水中。随后测量标记间的距离，下降的距离以占原来距离 10 cm 的百分数表示。分别取产品膜的五个试样膜经上述测试并分别在 MD 和 TD 方向记录平均下降百分数。

2. 热收缩应力

试样膜条是从产品多层膜分别在 MD 方向和 TD 方向切成长 150mm、宽 15mm，将试样膜安装在夹具跨度为 100mm 的万能试验机（型号“5565”，产自 Instron 公司），置于 23°C 的恒温容器（“3119 系列”，产自 Instron 公司），随后在其中以 2°C/分钟的速率升温。下面的实施例和比较例中随升温而变化的热收缩应力值是在升温过程中在 50°C 时测定并记录的。

3. 晶体熔点

晶体熔点的测试采用差示扫描量热计（“DSC-7”，由 Perkin-Elmer Corp. 制造）。测量时将树脂试样以 20°C/分钟的速率从 30°C 升温至 240°C，并在 240°C 时保温 1 分钟，随后以 20°C/分钟的速率冷却至 30°C，并在 30°C 时保温 1 分钟。然后将树脂试样以 20°C/分钟的速率加热升温至 240°C，在加热过程中，晶体熔解曲线上所出现的温度峰值即为晶体的熔点 (°C)。

膜的制备实例

接下来描述的是热收缩性多层膜的生产实例和比较例。表 1 列出了生产实例中所用的树脂及其缩写。

实施例 1

生产用装置的排列如附图中的唯一图大致示意，管状层压品(型坯)具有层状结构，从外层到内层依次为 VL-1(10)/M-PE(1.5)/Ny-1(12)/EVOH(4)/M-PE(1.5)/VL-1(20)，括号里所示为各层的厚度比，该层压品通过将各树脂分别通过许多挤出机 1(图中仅仅示出一个)挤出并按上述次序将熔化的树脂导入环形口模 2 熔融粘结各层而共挤出。熔化型坯 3 从口模 2 挤出，并淬入 10~18°C 的水浴 4 中以形成平整的管状产品 3a，其平折宽度为 148mm。平整管状产品 3a 经过 87°C 的热水浴 6 并形成管状膜的膜泡 3c，然后经过吹胀过程在 MD 方向和 TD 方向双轴拉伸 2.7 倍，同时由空气环 9 吹入 15~20°C 的冷却空气冷却。然后双轴拉伸膜 3d 导入 2 米长的热处理管 12 中以形成膜泡状管状膜 3e，然后由蒸气吹入口 13 吹出 70°C 的蒸气对其进行 2 秒的热处理，同时在 MD 方向和 TD 方向松弛 5%，这就获得了双轴拉伸的膜(聚酰胺基多层膜)3f。这样就获得了平折宽度为 380mm、厚度为 49μm 的双轴拉伸膜。

如此获得的双轴拉伸膜以及在其它的实施例和比较例中所获得的双轴拉伸膜的层压结构和膜的生产(双轴拉伸)条件都列于表 2 中。

实施例 2-9 和比较例 1-3

各种不同的双轴拉伸膜用与实施例 1 类似的方法制备，所不同的是层压结构和膜生产(双轴拉伸)条件的不同分别由表 2 所示，松弛和热处理条件的不同也由表 2 所示。

比较例 4

具有 CPP//Ny//CPP(//表示一个 2μm 厚的已知聚酯粘结层)层结构的层压膜是由两片厚 20 微米的未拉伸的聚丙烯膜("CPP GHC"，由 Tocello K. K. 制造)及 15 微米厚的尼龙 6(Ny6)中间膜("BONEAL SC"，由 Mitsubishi Kagaku Kohjin Packs K. K 制造)制备的。

在上面的实施例和比较例所制得的每一多层膜都经过上述的物理性能测试以及随后将要叙述的性能评价试验，这些结果示于随后的表 3。

性能评价试验

1、香肠的自动填充和包装试验

将切成宽度为 85mm 的长方形膜的试样(管状)膜以 10 米/分的速度供给，并采用自动填充和包装机("KAP-500"，产自 Kureha Kagaku Kogyo K. K.)自动填充和包装香肠肉，该机器包括一个封接装置，以 250°C、喷射压力为

0.8Kg/cm²的热空气对膜进行热喷以进行背缝，这样得到接缝宽度为约1.3mm的肠衣，接着肠衣被迅速填入香肠肉。

封接后的膜肠衣的平折宽度(即，平折管状膜宽度)为37mm，里面装香肠肉，封死的两端距离为200mm，包装品重量为约65克。

将包装品放置在80℃的热水中进行煮沸试验60分钟，随后立即放置于5-10℃的冷水中冷却30分钟。将冷却充分的包装品浸泡在90℃的热水中5秒钟后再冷却。封接性能和经过加热和冷却循环处理过的包装品外观以下面标准评估。

A：没有观察到封接性能出现问题，并可连续自动填充和包装。还有，经过加热和冷却循环后包装品外观良好，不出现皱褶。

B：没有观察到封接性能出现问题，并可连续自动填充和包装。不过，经过加热和冷却循环后包装品出现皱褶，因而显著降低商业价值。

C：膜接触例如包装机的成形部分，这是由于在热喷封接时膜收缩所造成的，因而包装品就不可能连续自动填充和包装。

2、背缝试验

对切成宽为145mm的试样(管状)膜进行试验以评价与背缝机(“S-750”，产自Kureha Kagaku Kogyo K. K.)相匹配的情况，该机装有高频封接装置，工作条件为：封接速度为48击/分，供膜速度为14米/分，封接电流为230毫安，封接宽度为约1.0毫米。

经背缝后的最终膜肠衣的平折宽度为65mm。

经背缝制得的膜肠衣填充猪肉香肠，并留有约5%的余量(即，相对100%的肠衣体积，填充物占95%)，将两端封死形成包装品，随后将包装品置于80℃的热水中浸泡60分钟。经过热处理后的背缝性能和包装品的外观以下面的标准评价。

A：可以连续背缝，并且经过背缝后肠衣的宽度变化至多为2mm。包装品经过加热处理后外观良好而无皱褶。

B：可以连续背缝，但经过背缝后肠衣的宽度变化幅度超过2mm。包装品经过加热处理后出现皱褶，因而显著降低商业价值。

C：不能连续背缝。

表1：树脂成分

编写	树脂	制造商(商品名称)	熔体熔点(℃)	指标**
VL-1	乙烯-丁烯-1 共聚物	Sumitomo Kagaku K.K. (SMIKASEN CN2011)	107	$\rho=0.905 \text{ g/cm}^3$ MFR=4.0g/10分(190℃)
VL-2	乙烯-己烯共聚物	Sumitomo Kagaku K.K. (SMIKASEN CS3009)	119	$\rho=0.908 \text{ g/cm}^3$ MFR=3.0g/10分(190℃)
VL-3	乙烯-辛烯共聚物	Dow Chemical Co. (AFFINITY PL1845)	106	$\rho=0.910 \text{ g/cm}^3$ MFR=2.5g/10分(190℃)
PP-Et	丙烯-乙烯共聚物	JPO K.K. (J-ALLOMER FD411)	133	Et 含量=7% MFR=9.0g/10分(230℃)
Ny	尼龙 6/66 共聚物 (80/20重量比)	Mitsubishi Engineering Plastic K.K. (NOVAMID 2430A1)	195	$\eta_{\text{inh}}=4.5$
EVOH	皂化乙烯-乙酸乙烯酯 共聚物	Kuraray K.K. (EVAF EPG-156B)	160	MFR=6.5g/10分
M _w -VL	酸改性的VLDPE	Mitsui Kagaku K.K. (ADMER SF730)	—	—
M _w -PP	酸改性的聚丙烯树脂	Mitsuibishi Kagaku K.K. (MODIC AP P-505)	—	—

** η_{inh} =相对粘度

表2: 膜结构和成膜条件

	层合层(厚度: μm)						拉伸 温度($^{\circ}\text{C}$)	比例(-) MD/TD	热处理 松弛($\%$) MD/TD
	第1层	第2层	第3层	第4层	第5层	第6层			
实施例 1	VL-1 (10)	Mod-VL (1.5)	Ny (12)	EVOH (4)	Mod-VL (1.5)	VL-1 (20)	87	2.7/2.7	90 5/5
实施例 2	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	80 10/10
实施例 3	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	90 ↓
比较例 1	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	无 无
实施例 4	VL-2 (10)	↓	↓	↓	↓	VL-2 (20)	↓	↓	90 10/10
实施例 5	VL-3 (10)	↓	↓	↓	↓	VL-3 (20)	↓	↓	↓ 10/10
实施例 6	PP-Bt (10)	Mod-PP (1.5)	Ny (12)	EVOH (4)	Mod-PP (1.5)	PP-Et (15)	93	2.8/2.8	90 10/10
实施例 7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	90 5/5
实施例 8	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	90 0/0
比较例 2	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	无 无
实施例 9	VL-2 (15)	Mod-VL (1.5)	Ny (20)	Mod-VL (1.5)	VL-2 (15)	87	2.7/2.7	90 10/10	
比较例 3	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	无 物
比较例 4									

千层压体(CP/Ny6/CP)

表 3: 多层膜的性能评价

	热水收缩率 MD/TD 90℃	热收缩应力 (MPa) MD/TD 50℃	尺寸变化(%) MD/TD	性能	
				自动填充和包装	背封
实施例 1	17/17	0.3/0.3	0/0	A	A
实施例 2	19/17	0.3/0.1	1/0	A	A
实施例 3	12/13	0.1/0.1	0/0	A	A
实施例 4	12/14	0.2/0.3	0/0	A	A
实施例 5	10/13	0.3/0.2	0/0	A	A
实施例 6	11/16	0.3/0.5	0/0	A	A
实施例 7	14/19	1.1/1.4	0/0	A	A
实施例 8	14/20	0.6/1.6	0/0	A	A
实施例 9	13/17	0.1/0.1	0/0	A	A
比较例 1	27/28	3.7/3.9	5/5	C	C
比较例 2	27/30	4.1/5.7	5/6	C	C
比较例 3	27/28	2.8/3.2	5/7	C	C
比较例 4	3/3	0/0	0/0	B	B

如上所述，本发明所提供的膜肠衣能够适用于自动填充和包装(半)流质物如香肠肉，并且该肠衣通过背缝聚酰胺基多层膜制得，该膜没有过大的热收缩应力，同时能保证所需的热收缩程度。

说 明 书 图

